# POLYSACCHARIDE OR POLYSACCHARIDE/CLAY COMPOSITE POROUS OBJECT AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP8092417

Publication date:

1996-04-09

Inventor:

NAKAZAWA HIROMOTO; OTA SHUNICHI

Applicant:

NAT INST RES INORGANIC MAT

Classification:

- international:

C04B38/00; C08J9/28; C04B38/00; C08J9/00; (IPC1-7):

C08L3/02; C08K3/34; C08L1/26; C08L3/02; C08L5/04

- european:

C04B38/00; C08J9/28

Application number: JP19940256186 19940926 Priority number(s): JP19940256186 19940926

Report a data error here

Also published as:

US6228501 (B1)

DE19504899 (A1)

#### Abstract of JP8092417

PURPOSE: To obtain a microporous polysaccharide or polysaccharide/clay composite object as nonpollutant for the environment and desirably used as a heat- insulation or the like by mixing an aqueous solution of a polysaccharide such as starch with optionally a clay sol, quickly freezing the mixture, and vacuum- drying the frozen product. CONSTITUTION: An aqueous solution of at least one polysaccharide (derivative) selected from among starch, sodium alginate and carboxymethylcellulose or a mixed sol comprising this solution and a clay sol (e.g. montmorillonite sol) is quickly frozen. The formed ice is vacuum-dried without thawing to obtain a microporous polysaccharide or polysaccharide/clay composite object. This quick freezing is performed at an average rate of freezing of 1× 10<-2> ml/sec or above. It is also possible to add a natural fiber, a colorant, a perfume or the like to the object. This object is the one made of a natural polysaccharide, clay, etc., which are materials friendly to the earth and has a possible usage as a substitute for conventional plastic materials such as a styrene foam.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

#### (19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

## 特開平8-92417

(43)公開日 平成8年(1996)4月9日

(51) Int.Cl.6		識別記号	庁内整理番号	FΙ			技術表示箇所
C 0 8 L	3/02	LAU					
		ZAB					
C 0 8 K	3/34	KKT					
C08L	1/26	LAH					
	5/04	LAW					
				審査請求	<b>有</b>	請求項の数 5	FD (全 4 頁)
(21)出願番号		<b>特願平6-256186</b>		(71)出願人	591030983		
•					科学技	術庁無機材質研究	究所長
(22)出顧日		平成6年(1994)9		茨城県	くば市並木1	丁目1番地	
				(72)発明者	中沢	弘基	
					茨城県	土浦市乙戸南1	丁目10—10
					太田 俊一		
					栃木県	· - 黑磯市鍋掛1085	-454

#### (54) 【発明の名称】 多糖類または多糖類・粘土複合多孔体とその製造方法

#### (57)【要約】

【構成】 天然多糖類またはその誘導体の水溶液、もしくは天然多糖類またはその誘導体の水溶液と粘土ゾルとの混合ゾルを1×10-2m1/sec以上の平均凍結速度で急速に凍結し、同凍結体を融解することなく乾燥する。これにより微細空孔で構成される天然多糖類またはその誘導体、もしくは天然多糖類またはその誘導体・粘土複合多孔体が提供される。

【効果】 地球親和素材である天然多糖類またはその誘導体および粘土を原材料とした多孔体が製造され、従来の発泡スチロール等のプラスチック材を代替する材料の提供が可能となる。

1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 でんぷん、アルギン酸ナトリウムおよび カルボキシメチルセルロースから選択される少くとも1 種の多糖類またはその誘導体の水溶液、もしくはこの水 溶液と粘土ゾルとの複合ゾルの凍結真空乾燥体からなる ことを特徴とする微細空孔を有する多糖類または粘土複 合多孔体。

【請求項2】 天然繊維、色素および/または香料の少 くとも1種が配合されている請求項1の多糖類または粘 土複合多孔体。

【請求項3】 でんぷん、アルギン酸ナトリウムおよび カルポキシメチルセルロースから選択される少くとも1 種の多糖類またはその誘導体の水溶液、もしくはこの水 溶液と粘土ゾルとの混合ゾルを急速に凍結し、氷を融解 することなく真空乾燥することを特徴とする微細空孔を 有する多糖類または粘土複合多孔体の製造方法。

【請求項4】 平均凍結速度が1×10<sup>-2</sup>m1/sec 以上である請求項3の製造方法。

【請求項5】 水に分散した天然繊維、色素および/ま たは香料の少なくとも一種を混合する請求項3または4 20 の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】この発明は、地球親和素材である 多糖類またはその誘導体と粘土の複合多孔体およびその 製造方法に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術とその課題】従来より、発泡スチロール (ポリスチレン) あるいはスチレンペーパーなどのプラ 材、吸音材等として広く利用されている。しかしなが ら、これら従来のプラスチック材料は、その原料が地殻 深部より人為的に採掘された石油であり、使用後の焼却 に際しては高熱を出して焼灼炉を破損し、大量のCO2 ガスを発生するなど、地球環境汚染の典型的材料であ る。また、これらのプラスチック材は、焼却されずに放 置されて、河川や海浜を汚染する原因となってもいる。

【0003】そこで、このような地球環境の汚染を防止 するために、生物分解性、光分解性等の易分解性プラス チック材の検討が進められている。しかしながら、現状 40 においてはいまだ実用的に満足できるものはなく、依然 として、従来のプラスチック材に代替する材料は実現さ れていないのが実情である。

【0004】この発明は、以上の通りの事情に鑑みてな されたものであり、従来の発泡スチロールあるいはスチ レンペーパーなどのプラスチック材の欠点を解消し、地 球環境親和素材のみを用い、かつ回収再利用が容易で、 やむを得ず廃棄する場合にも天然土壌に容易に同化され て生態系の中に組み込まれ、さらに緩衝、断熱、吸音等 の効果を有し、発泡スチロールあるいはスチレンペーパ 50 実施例1

一等のプラスチック材を代替することが可能な新しい素 材とその製造方法を提供することを目的としている。 [0 0 0 5]

【課題を解決するための手段】この発明は、上記の課題 を解決するものとして、でんぷん、アルギン酸ナトリウ ムおよびカルボキシメチルセルロースから選択される少 くとも1種の多糖類またはその誘導体の水溶液、もしく はこの水溶液と粘土ゾルとの複合ゾルの凍結真空乾燥体 からなることを特徴とする微細空孔を有する多糖類また 10 はその粘土との複合体を提供する。

【0006】また、この発明は、上記の多糖類またはそ の誘導体、もしくはこの水溶液と粘土ゾルの混合物を急 速に凍結し、氷を融解することなく真空乾燥して微細空 孔を有する多糖類または粘土複合多孔体を製造する方法 をも提供する。

[0007]

【作用】すなわち、この発明は前記した通りの天然多糖 類またはその誘導体、もしくはこの天然多糖類またはそ の誘導体と粘土との複合多孔体を提供するものであっ て、この多孔体を、従来のプラスチック材に代替する、 緩衝材、断熱材、吸音材等として利用可能とする。

【0008】この多孔体については、上記の通り、凍結 真空乾燥するが、より好ましくは、1×10-2m1/s e c以上の平均凍結速度で急速に凍結させる。あまり小 さな凍結速度では多孔体の形成が困難となる。また、こ の発明の多孔体では、天然多糖類またはその誘導体と粘 土の比率を変えることで材料の圧縮強度を制御すること ができる。

【0009】この発明に用いる天然多糖類またはその誘 スチック材は、軽量で安価であるため、緩衝材、断熱 30 導体は、デンプン、アルギン酸ナトリウム、またはカル ポキシメチルセルロース、もしくはその誘導体、つまり 常法によって修飾、変換されるエステル、エーテル、加 水分解物、オリゴマー等の少くとも1種である。また、 粘土としては、天然の、例えばモンモリロナイト、サポ ナイト、パイデライト、カオリナイト、アロフェン、ベ ントナイト等、またはこれらを化学的に修飾、変化させ た合成粘土などが利用できる。用途に応じて、紙パル プ、麻、綿等の天然繊維や色素または香料を加えること も可能である。多糖類と粘土との混合については、多孔 体の生成とその所要の物性の観点より、その各々の固液 比を1:5~30、1:20程度とした水溶液およびゾ ルを、20~70:80~30の重量比において混合す るのが好ましい。

> 【0010】以下、実施例を示してさらに詳しくこの発 明の微細空孔で構成される天然多糖類またはその誘導体 および天然多糖類またその誘導体と粘土との複合多孔体 について説明する。

[0011]

【実施例】

山形県左沢産の天然ペントナイトを水簸し、2 µm以下 の鉱物粒のみを集めて、モンモリロナイト成分を濃集 し、NaC1水溶液を用いてモンモリロナイトの層間イ オンをNa<sup>+</sup> に置換し、水洗、乾燥して原料にした。同 原料と水を計量、混合して固/液比1:9の粘土ゾルを つくり、一昼夜放置して熟成した。天然多糖類またはそ の誘導体としてコーンから抽出した高糊化度デンプンを 用い、固/液比1:19に計量して混合加熱して糊化し た。

に調整して、加熱しながら混合した。この混合ゾルをス テンレス製の容器に取り、同容器を液体窒素に浸潤し て、平均凍結速度 5 × 1 0-2 m l / s e c 以上で急速凍 結し、凍結体を真空乾燥して多孔体を製造した。容器よ り取り出してそれぞれの圧縮強度を測定したところ、市 販の発泡スチロールの圧縮強度を凌駕した。容器の形状 により、多孔体の形状を塊状、棒状などに制御すること もできた。

#### 実施例2

実施例1と同じデンプン糊を用い、平均凍結速度6×1 20 0-2 m 1 / s e c 以上で急速凍結し、凍結体を真空乾燥 して多孔体を製造した。容器より取り出して、それぞれ の圧縮強度を測定したところ、市販の発泡スチロールの 圧縮強度を凌駕した。

#### 実施例3

実施例1と同じデンプン糊と粘土ゾルを用い、50/5 0 の混合ゾルを赤色の絵の具で着色し、ステンレス製の 容器に取り、同容器を液体窒素に浸潤して、平均凍結速 度を1×10<sup>-1</sup>m1/sec以上で急速凍結して凍結体 を製造した。容器より取り出してそれぞれの圧縮強度を 30 測定したところ、絵の具を加えない50/50の混合ゾ ルとほぼ同等の強度を得た。

実施例1と同じデンプン糊と粘土ゾルを用い、50/5 0の混合ゾルをステンレス製の容器に取り、同容器を家 庭用冷蔵庫の冷凍室に入れて徐々に凍結させ、凍結体を 乾燥させて多孔体を製造した。容器より取り出したとこ ろ、得られたデンプン・粘土複合多孔体は幅 0. 1 m m、長さ数mmのレンズ状の空孔が整列して見られ、非 常に強度の低いものであった。

#### 実施例4

山形県左沢産の天然ペントナイトを水簸し、2 µm以下 の鉱物粒のみを集めて、モンモリロナイト成分を濃集 し、NaC1水溶液を用いてモンモリロナイトの層間イ オンをNa<sup>+</sup> に置換し、水洗、風乾して原料とした。同 原料と水を計量、混合して固/液比1:9の粘土ゾルを つくり、一昼夜放置して熟成した。アルギン酸ソーダは 市販の粉末を用い、固/液比1:19に計量して混合し て溶解した。

【0013】アルギン酸ソーダ水溶液/粘土ゾルの比率 50 実施例8

を50/50に調整して混合した。同混合ゾルをステン レス製の容器に取り、同容器を液体窒素に浸潤して、平 均凍結速度3×10-2m1/秒以上で急速凍結し、凍結 体を真空乾燥して、多孔体を作成した。容器より取り出 して、それぞれの圧縮強度を測定したところ、市販の発 泡ポリスチレンの圧縮強度を凌駕した。容器の形状によ り、塊状、棒状など形状を制御することもできた。

#### 実施例 5

実施例4と同じアルギン酸ソーダ水溶液を用い、平均凍 【0012】デンプン糊/粘土ゾルの比率を50/50 10 結速度1×10<sup>-2</sup>m1/秒以上で急速凍結し、凍結体を 真空乾燥して、多孔体を作成した。容器より取り出し て、それぞれの圧縮強度を測定したところ、市販の発泡 ポリスチレンの圧縮強度を凌駕した。

#### 実施例6

実施例4と同じアルギン酸ソーダ水溶液と粘土ゾルを用 い、50/50の混合ゾルを赤色の絵の具で着色し、ス テンレス製の容器に取り、同容器を液体窒素に浸潤し て、平均凍結速度1×10<sup>-2</sup>m1/秒以上で急速凍結 し、凍結体を真空乾燥して、多孔体を作成した。

【0014】容器より取り出して、それぞれの圧縮強度 を測定したところ、絵の具を加えない50/50の混合 ゾルとほぼ同等の強度を得た。

#### 比較例2

実施例4と同じアルギン酸ソーダ水溶液と粘土ゾルを用 い、50/50の混合ゾルをステンレス製の容器に取 り、同容器を家庭用冷蔵庫の冷凍室に入れ、徐々に凍結 し、凍結体を真空乾燥して、多孔体を作成した。

【0015】容器より取り出したところ、得られたアル ギン酸ソーダ・粘土複合多孔体は幅0.1mm長さ数m mのレンズ状の空孔が整列してみられ、非常に強度の低 い物であった。

#### 実施例7

山形県左沢産の天然ペントナイトを水簸し、2 µm以下 の鉱物粒のみを集めて、モンモリロナイト成分を濃集 し、NaC1水溶液を用いてモンモリロナイトの層間イ オンをNa<sup>+</sup> に置換し、水洗、風乾して原料とした。同 原料と水を計量、混合して固/液比1:9の粘土ゾルを つくり、一昼夜放置して熟成した。カルボキシメチルセ ルロースは市販の粉末を用い、固/液比1:19に計量 40 して混合して溶解した。

【0016】カルポキシメチルセルロース水溶液/粘土 ゾルの比率を50/50に調整して混合した。同混合ゾ ルをステンレス製の容器に取り、同容器を液体窒素に浸 潤して、平均凍結速度2×10-2m1/秒以上で急速凍 結し、凍結体を真空乾燥して、多孔体を作成した。容器 より取り出して、それぞれの圧縮強度を測定したとこ ろ、市販の発泡ポリスチレンの圧縮強度を凌駕した。容 器の形状により、塊状、棒状など形状を制御することも できた。

実施例7と同じカルボキシメチルセルロース水溶液を用 い、平均凍結速度1×10<sup>-2</sup>m1/秒以上で急速凍結 し、凍結体を真空乾燥して、多孔体を作成した。容器よ り取り出して、それぞれの圧縮強度を測定したところ、 市販の発泡ポリスチレンの圧縮強度を凌駕した。

### 実施例9

実施例7と同じカルボキシメチルセルロース水溶液と粘 土ゾルを用い、50/50の混合ゾルを赤色の絵の具で 着色し、ステンレス製の容器に取り、同容器を液体窒素 に浸潤して、平均凍結速度 $1 \times 10^{-2} \, \text{m} \, 1$ /秒以上で急 10 を汚染しないため、従来の発泡スチロール等を代替する 速凍結し、凍結体を真空乾燥して、多孔体を作成した。 【0017】容器より取り出して、それぞれの圧縮強度 を測定したところ、絵の具を加えない50/50の混合 ゾルとほぼ同等の強度を得た。

#### 比較例3

実施例7と同じカルポキシメチルセルロース水溶液と粘 土ゾルを用い、50/50の混合ゾルをステンレス製の 容器に取り、同容器を家庭用冷蔵庫の冷凍室に入れ、徐 々に凍結し、凍結体を真空乾燥して、多孔体を作成し

【0018】容器より取り出したところ、得られたカル ボキシメチルセルロース・粘土複合多孔体は幅0.1m m長さ数mmのレンズ状の空孔が整列してみられ、非常 に強度の低い物であった。このように、この発明の方法 によって製造された多孔体は、原料が地球環境親和素材 を利用しているため、やむを得ず廃棄するにあたり天然 土壌に容易に変換され生態系の中に組み込まれ地球環境 可能性のある素材となる。

#### [0019]

【発明の効果】この発明により、以上詳しく説明したと おり、地球親和素材である天然多糖類またはその誘導体 および粘土を原材料とした多孔体が製造され、従来の発 泡スチロール等のプラスチック材を代替する材料の提供 が可能となる。